

DYE-BASED POLARIZING FILM**Publication number:** JP2002296417**Publication date:** 2002-10-09**Inventor:** OISO SHOJI; ISHII KUMIKO**Applicant:** NIPPON KAYAKU KK; POLATECHNO CO LTD**Classification:**

- international: *B29C55/02; C08K5/42; C08L29/04; G02B5/30;
G02F1/1335; B29C55/02; C08K5/00; C08L29/00;
G02B5/30; G02F1/13; (IPC1-7): G02B5/30; B29C55/02;
C08K5/42; C08L29/04; G02F1/1335; B29K29/00;
B29L7/00; B29L11/00*

- european:

Application number: JP20010097758 20010330**Priority number(s):** JP20010097758 20010330[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002296417**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizing plate having excellent polarizing performance and durability and less liable to cause color leakage in the visible light region and a polarizing plate for the green channel of a liquid crystal projector. **SOLUTION:** The dye-based polarizing film is a polyvinyl alcohol-based polarizing film containing a water-soluble dye of formula (1) [where A is substituted phenyl or naphthyl; B and C are each substituted phenylene (the substitution positions of one or both of B and C are 3, 5- or 2, 6-positions); and X is amino, substituted amino, substituted phenylazo] or its copper complex salt dye in the form of a free acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-296417

(P 2 0 0 2 - 2 9 6 4 1 7 A)

(43)公開日 平成14年10月9日(2002.10.9)

(51) Int.CI.	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト (参考)
G02B 5/30		G02B 5/30	2H049
B29C 55/02		B29C 55/02	2H091
C08K 5/42		C08K 5/42	4F210
C08L 29/04		C08L 29/04	A 4J002
G02F 1/1335	510	G02F 1/1335	510
		審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全12頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-97758(P 2001-97758)

(22)出願日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(71)出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(71)出願人 594190998

株式会社ポラテクノ

新潟県中頸城郡板倉町大字稻増字下川原19
2番地6

(72)発明者 大磯 昭二

埼玉県与野市上落合6-8-25-202

(72)発明者 石井 久美子

埼玉県川越市伊勢原町4-10-5

最終頁に続く

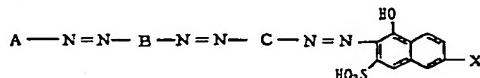
(54)【発明の名称】染料系偏光膜

(57)【要約】

【課題】偏光性能及び耐久性に優れるとともに、可視光領域における色もれの少ない偏光板及び液晶プロジェクタの緑色チャンネル用、緑色チャンネル用偏光板の開発。

【解決手段】遊離酸の形で下記式(1)

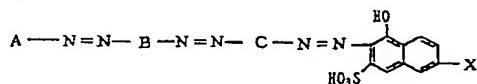
【化1】



〔式中、Aは置換したフェニル基又はナフチル基を、B及びCは置換したフェニレン基（但し、B及びCのどちらか又は両方の置換位置は3、5位又は2、6位である）を、Xはアミノ基、置換アミノ基、置換フェニルアゾ基を表す〕で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜

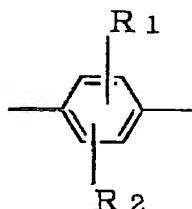
【特許請求の範囲】

【請求項1】偏光膜基材に、遊離酸の形で下記式(1)
〔化1〕



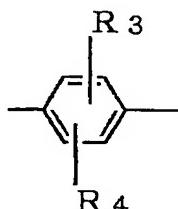
〔式中、Aは置換基としてスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基を1～2個有したフェニール基又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表す。Bは下記式(2)〕

〔化2〕



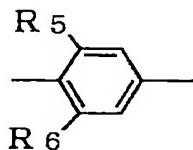
〔式中、R₁、R₂は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を表す〕。Cは下記式(3)〕

〔化3〕



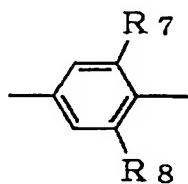
〔式中、R₃、R₄は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を表す〕を表す。但し、B及びCのどちらか一方又は両方とも下記式(4)〕

〔化4〕



又は(5)

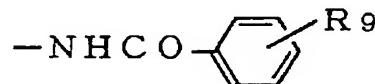
〔化5〕



〔式(4)中、R₅、R₆は各々独立にメチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、式(5)中、R₇、R₈は各々独立にメチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す〕

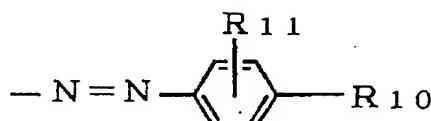
、R₁は各々独立にメチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す)である。Xはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、フェニルアミノ基、下記式(6)〕

〔化6〕



又は(7)

〔化7〕



〔式(6)中、R₁は水素原子又はアミノ基を表し、式(7)中、R₁₀はヒドロキシ基、アミノ基又は置換アミノ基を表し、R₁₁は水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、置換アミノ基、スルホン酸基、メチル基又はメトキシ基を表す〕を表す。〕で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜。

【請求項2】さらに式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料以外の有機染料を少なくとも1種以上含有することを特徴とする請求項1に記載のポリビニルアルコール系偏光膜。

【請求項3】液晶プロジェクタの緑色チャンネル用である請求項1または請求項2記載の液晶プロジェクタ用偏光膜又は偏光板。

【請求項4】液晶プロジェクタの赤色チャンネル用である請求項1または請求項2記載の液晶プロジェクタ用偏光膜又は偏光板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリビニルアルコール系偏光膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光の透過・遮へい機能を有する偏光板は、光のスイッチング機能を有する液晶とともに液晶ディスプレイ(LCD)の基本的な構成要素である。この

LCDの適用分野も初期の頃の電卓および時計等の小型機器から、ノートパソコン、ワープロ、液晶プロジェクタ、液晶テレビ、カーナビゲーションおよび屋内外の計測機器等の広範囲に広がり、使用条件も低温～高温、低湿度～高湿度の幅広い条件で使用されることから、偏光性能が高くかつ耐久性に優れた偏光板が求められている。

【0003】現在、偏光膜は延伸配向したポリビニルアルコール又はその誘導体のフィルムあるいは、ポリ塩化ビニルフィルムの脱塩酸又はポリビニルアルコール系フィルムの脱水によりポリエンを生成して配向せしめたポ

リエン系のフィルムなどの偏光膜基材に、偏光素子としてヨウ素や二色性染料を含有せしめて製造される。これらのうち、偏光素子としてヨウ素を用いたヨウ素系偏光膜は、初期偏光性能には優れるものの、水および熱に対して弱く、高温、高湿の状態で長時間使用する場合にはその耐久性に問題がある。耐久性を向上させるためにホルマリン、あるいは、ほう酸を含む水溶液で処理したり、また透湿度の低い高分子フィルムを保護膜として用いる方法などが考えられているが十分とはいえない。一方、偏光素子として二色性染料を用いた染料系偏光膜はヨウ素系偏光膜に比べ、耐湿性および耐熱性は優れるものの、一般に初期偏光性能が十分ではない。

【0004】また、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、2枚の偏光膜をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態（直交位）で、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における特定波長の光漏れ（色漏れ）があると、偏光膜を液晶パネルに装着したとき、暗状態において液晶表示の色相が変わってしまうことがある。そこで、偏光膜を液晶表示装置に装着したとき、暗状態において特定波長の色漏れによる液晶表示の変色を防止するためには、高分子フィルムに数種の二色性染料を吸着・配向させてなる中性色の偏光膜において、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における直交位の透過率（直交透過率）を一様に低くしなければならない。

【0005】また、カラー液晶投射型ディスプレー、即ちカラー液晶プロジェクタの場合、その液晶画像形成部に偏光板を使用するがその偏光板により光が大幅に吸収されること、および0.9～6インチの小面積の画像を数10インチ乃至100数十インチ程度まで拡大すること等により明るさの低減は避けられず、その為光源としては高い輝度のものが使用される。しかも液晶プロジェクタの一層の明るさの向上要望は根強く、その結果として自ずと、使用する光源強度は益々強くなってきてている。

【0006】ところで、一般にカラー液晶プロジェクタの液晶画像形成部には、偏光板として、偏光性能の良好なニュートラルグレーの沃素系偏光板が使用されていた。しかし、沃素系偏光板は沃素が偏光子であるが故に耐光性、耐熱性、耐湿熱性が十分でないという問題がある。この問題を解決するため、染料系の二色性色素を偏光子としたニュートラルグレーの偏光板が使用されるようになってきたが、ニュートラルグレーの偏光板は、可視光波長領域（400～700nm）全域での透過率、偏光性能を平均に向上させるべく、3原色の色素を組み合わせて使用する。このため、カラー液晶プロジェクタのように、より明るくという市場の要求に対しても、光の透過率が悪く、明るくするためには光源強度をより高くしなければならないという問題がある。この問題解決のため、3原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、

緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という3つの偏光板が使用されるようになってきた。

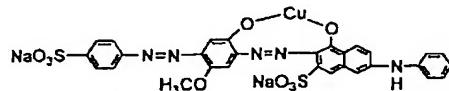
【0007】

【発明が解決しようとする課題】偏光膜の製造に用いられる染料としては、例えば特許第2844360号公報の実施例1に下記式（8）の水溶性染料が記載されている。

【0008】

【化8】

10



【0009】しかしながら、前記従来の水溶性染料を含有してなる偏光板は、偏光特性、吸収波長領域、色相等の観点から、需要家のニーズを十分に満足させるに至っていない。また、カラー液晶プロジェクタの3原色に対応した、即ち、青色チャンネル用、緑色チャンネル用、赤色チャンネル用という3つの偏光板のうち、緑色チャンネル用（緑色光用）及び赤色チャンネル用（赤色光用）の偏光板に明るさと偏光性能のいずれもが良好なもののがなく、その改良が望まれている。

【0010】本発明の目的の一つは、優れた偏光性能および耐湿性・耐熱性を有する高性能な偏光板を提供することにある。さらに、本発明の他の目的は、高分子フィルムに二種類以上の二色性染料を吸着・配向せしめてなる中性色の偏光板であって、可視光領域、特に400～700nmの波長領域における直交位の色もれがなく、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有する高性能な偏光板を提供することにある。

【0011】さらなる目的はカラー液晶プロジェクタの3原色に対応した、3つの偏光板のうち、緑色チャンネル用（緑色光用）及び赤色チャンネル用（赤色光用）の偏光板として明るさと偏光性能のいずれもが良好である高性能な偏光板を提供することにある。

【0012】

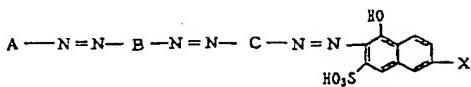
【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、特定の染料を含有する偏光膜及び偏光板が、優れた偏光性能及び耐湿性、耐熱性を有することを見い出し、さらにはかかる特定の染料とともに、中性色を有する偏光膜とするための特定の選択された染料を含有させることにより、偏光性能及び耐久性に優れるとともに、可視光領域における色もれも少ない偏光板とすることができる、また特定の二色性染料を単独でまたは選択された他の染料と組み合わせることにより、明るさと偏光性能のいずれもが良好なカラー液晶プロジェクタの緑色チャンネル用（緑色光用）及び赤色チャンネル用（赤色光用）に適した偏光膜及び偏光板が得られることを見いだし、本発明を完成了。すなわち本発明は、

【0013】（1）遊離酸の形で下記式（1）

50

5

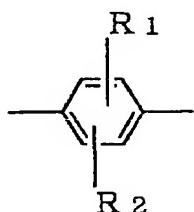
【0014】
【化9】



【0015】〔式中、Aは置換基としてスルホン酸基、アミノ基、置換アミノ基、メチル基、メトキシ基、ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基を1～2個有したフェニール基又は置換基としてスルホン酸基を1～3個有し、さらにはヒドロキシ基を有していてもよいナフチル基を表す。Bは下記式(2)〕

【0016】

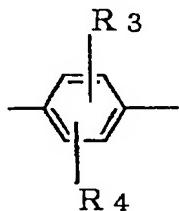
【化10】



【0017】〔式中、R1、R2は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を表す〕。Cは下記式(3)〕

【0018】

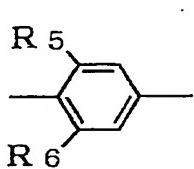
【化11】



【0019】〔式中、R3、R4は各々独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基又はアセチルアミノ基を表す〕を表す。但し、B及びCのどちらか一方又は両方とも下記式(4)〕

【0020】

【化12】



【0021】又は(5)
【0022】
【化13】

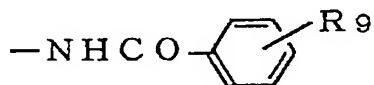
20

10

【0023】〔式(4)中、R5、R6は各々独立にメチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表し、式(5)中、R7、R8は各々独立にメチル基、エチル基、メトキシ基又はエトキシ基を表す〕である。Xはアミノ基、メチルアミノ基、アセチルアミノ基、フェニルアミノ基、下記式(6)〕

【0024】

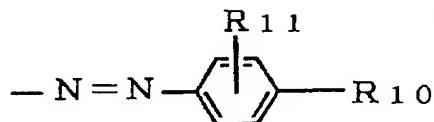
【化14】



【0025】又は(7)

【0026】

【化15】



【0027】〔式(6)中、R5は水素原子又はアミノ基を表し、式(7)中、R10はヒドロキシ基、アミノ基又は置換アミノ基を表し、R11は水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、置換アミノ基、スルホン酸基、メチル基又はメトキシ基を表す〕で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を含有することを特徴とするポリビニルアルコール系偏光膜。

(2) さらに式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料以外の有機染料を少なくとも1種以上含有することを特徴とする(1)項に記載のポリビニルアルコール系偏光膜。

(3) 液晶プロジェクタの緑色チャンネル用である

(1) 又は(2)項に記載の液晶プロジェクタ用偏光膜又は偏光板。

(4) 液晶プロジェクタの赤色チャンネル用である(1)

40 又は(2)項に記載の液晶プロジェクタ用偏光膜又は偏光板。に関する。

【0028】上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を一種以上含有してなる偏光膜及び偏光板は、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れる特徴を有する。さらに上記式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を一種以上含有した偏光膜は別の有機染料を含有させることにより、偏光性能に優れ、しかも耐湿性、耐熱性に優れた特徴を有する中性色(グレー)やカラー液晶プロジェクタの緑色チャンネル用(緑色光用)及び赤色チャンネル用(赤色光用)に適し

50

た偏光膜及び偏光板が得られる。

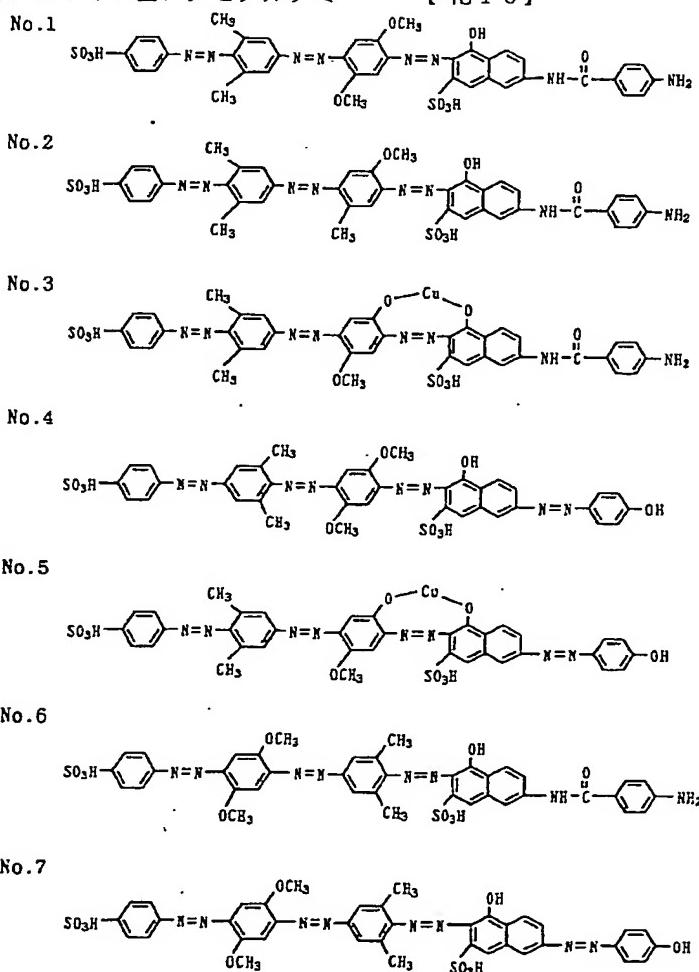
【0029】

【発明の実施の形態】本発明の偏光膜は、式(1)で表される水溶性染料またはこの銅錯塩染料を少なくとも一種含有する。式(1)において、Aがフェニル基の場合は置換基としてスルホン酸基、アセチルアミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基を1~2個有していることが好ましく、スルホン酸基が1個置換したものがより好ましい。スルホン酸基の置換位置はアゾ基に対してパラ位が特に好ましい。Aがナフチル基の場合は1~2個のスルホン酸基が置換したものが好ましく、その置換位置は6-ースルホン酸-1-ナフチル、7-ースルホン酸-1-ナフチル、6-8-ジスルホン酸-2-ナフチル、4-8-ジスルホン酸-2-ナフチルが好ましく、6-ースルホン酸-1-ナフチル、6-8-ジスルホン酸-2-ナフチルがより好ましい。式(1)において、Bである式(2)及びCである式(3)においては、R1、R2、R3、R4はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミ

ノ基を表すが、R1、R2が水素原子、メチル基、R3、R4がメチル基、メトキシ基のものが好ましく、R1、R2がメチル基、R3がメトキシ基、R4がメチル基のものが特に好ましい。式(1)において、B及びCのどちらか又は両方は式(4)、又は式(5)であり、R5、R6はメチル基のものが好ましく、R7、R8はメチル基、メトキシ基のものが好ましい。また式(1)において、R9はアミノ基が好ましい。R9の置換位置としては、-NHCO-基に対してパラ位が特に好ましい。式(1)において、R10はヒドロキシ基、アミノ基、置換されたアミノ基としてはメチルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられるがヒドロキシ基、アミノ基が好ましく、ヒドロキシ基が特に好ましい。R11は水素原子、ヒドロキシ基、メチル基、が好ましく、水素原子が特に好ましい。次に本発明で使用する式(1)で表される水溶性染料の代表例を以下にあげる。

【0030】

【化16】



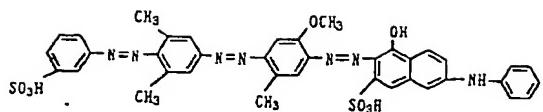
【0031】

【化17】

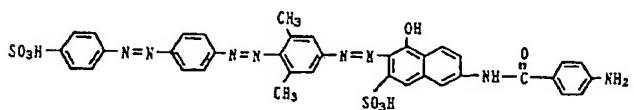
9

10

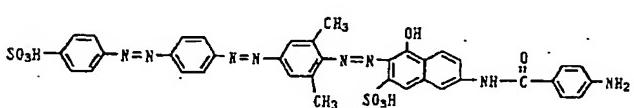
No.8



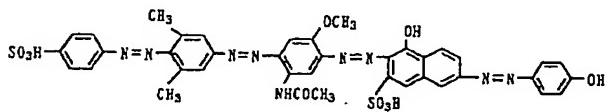
No.9



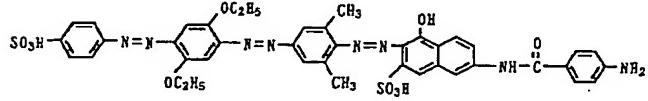
No.10



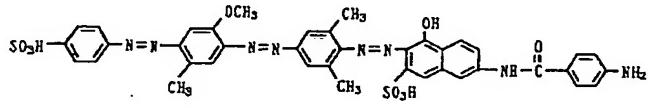
No.11



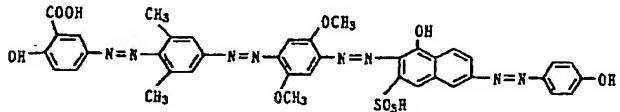
No.12



No.13

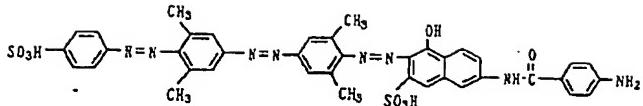


No.14

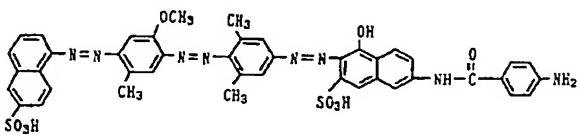


[0 0 3 2]

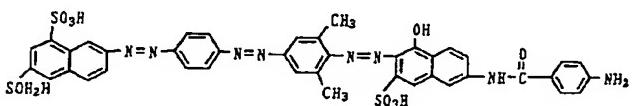
【化 1 8 】

11
No.15

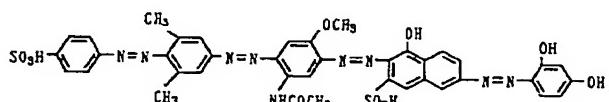
No.16



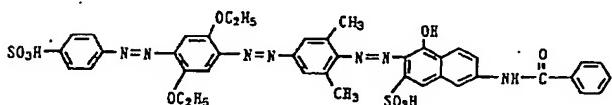
No.17



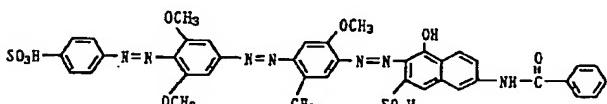
No.18



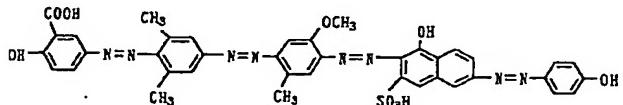
No.19



No.20



No.21



【0033】式(1)で表される水溶性染料若しくはこの銅錯塩染料は、通常のアゾ染料の製法に従い、公知のジアゾ化、カップリング、必要に応じて銅錯塩化をおこなうことにより容易に製造できる。具体的な製造方法としては、式(1)においてAとなる、アニリン類、又はナフチルアミン類をジアゾ化し、式(1)においてBとなるアニリン類と一次カップリングさせ、モノアゾアミノ化合物を得る。次いで、このモノアゾアミノ化合物をジアゾ化し、式(1)においてCとなるアニリン類と二次カップリングさせ、ジスアゾアミノ化合物を得る。このジスアゾアミノ化合物をジアゾ化し、式(1)の1-ヒドロキシ-6-X-3-スルホン酸-2-ナフチルで表わされる、ナフトール類と3次カップリングさせることにより式(1)の水溶性染料が得られる。Xが式(7)である場合には、ナフトール類として6-アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール(J酸)を使用して3次カップリングした後、J酸のアミノ基をジアゾ化し、フェノール類、又はアニリン類とカップリングさせることにより式(1)のXが式(7)である水溶性染料とするこ

40

ともできる。さらに硫酸銅等を用いて常法により銅錯塩化すれば式(1)で表される化合物の銅錯塩化物が得られる。

【0034】上記反応において、ジアゾ化工程はジアゾ成分の塩酸、硫酸などの鉛酸水溶液またはけん濁液に亜硝酸ナトリウムなどの亜硝酸塩を混合するという順法によるか、あるいはジアゾ成分の中性もしくは弱アルカリ性の水溶液に亜硝酸塩を加えておき、これと鉛酸を混合するという逆法によって行われる。ジアゾ化の温度は、-10~40℃が適当である。また、アニリン類とのカップリング工程は塩酸、酢酸などの酸性水溶液と上記ジアゾ液を混合し、温度が-10~40℃でpH 2~7の酸性条件で行われる。

50

【0035】カップリングして得られたモノアゾ化合物及びジスアゾ化合物はそのままあるいは酸析や塩析により析出させ濾過して取り出すか、溶液またはけん濁液のまま次の工程へ進むこともできる。ジアゾニウム塩が難溶性けん濁液となっている場合は濾過し、プレスケイキとして次のカップリング工程で使うこともできる。

【0036】ジスアゾアミノ化合物のジアゾ化物と、6-X-3-スルホン酸-1-ナフトールで表わされる、ナフタル類との3次カップリング反応は、温度が-10~40℃でPH7~10の中性からアルカリ性条件で行われる。反応終了後、塩析により析出させ濾過して取り出す。さらに銅錯塩化物とするには、その水溶液を硫酸銅、モノエタノールアミンと95~100℃で反応し、塩析等により析出させ濾過して取り出せばよい。また精製が必要な場合には、塩析を繰り返すかまたは有機溶媒を使用して水中から析出させればよい。

【0037】精製に使用する有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類等の水溶性有機溶媒があげられる。

【0038】式(1)で表される水溶性染料を合成するための出発原料であるアニリン類としては、例えばスルファニル酸、メタニル酸、オルタニル酸、2-メチルアニリン-4-スルホン酸、2-メトキシーアニリン-4-スルホン酸、4-アセトアミノーアニリン、4-アセトアミノーアニリン-5-スルホン酸、4-アミノ安息香酸等が挙げられる。4-アセトアミノーアニリン、4-アセトアミノーアニリン-5-スルホン酸等の置換アミノ基は後工程において加水分解することによりアミノ基にしてもよい。又、出発原料であるナフチルアミン類としては1-アミノナフタレン-6-スルホン酸、1-アミノナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノナフタレン-6-8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-4-8-ジスルホン酸、2-アミノナフタレン-3-6-8-トリスルホン酸、2-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-7-スルホン酸、2-アミノ-8-ヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸等が挙げられる。

【0039】一次、及び二次カップリング成分である、置換基を有していてもよいアニリン類における置換基としては、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、アセチルアミノ基があげられる。これらの置換基は1つまたは2つ結合しても良い。その結合位置は、アミノ基に対して、2位、3位、及び2位と5位、3位と5位、又は2位と6位であるが2位と5位、3位と5位が好ましい。置換基を有していてもよいアニリン類としては、例えばアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2、5-ジメチルアニリン、2、5-ジエチルアニリン、2-メトキシ-5-メチルアニリン、2、5-ジメトキシアニリン、2-メトキシ-5-アセチルアニリン、3、5-ジメチルアニリン、2、6-ジメチルアニリン、3、5-ジメトキシアニリン等が挙げられる。これらのアニリン類はアミノ基が保護されていても良い。一次、及び二次カップリング成分であるアニリン類のうち、どちらか一方又は両方のアニリン類の置換基は、メ

14
チル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基であり、その結合位置はアミノ基に対して、3位と5位、又は2位と6位である。

【0040】保護基としては、例えばそのω-メタンスルホン酸基があげられる。1次カップリングに使用するアニリン類と2次カップリングに使用するアニリン類は同じであっても異なっていても良い。

【0041】上記した3次カップリング成分である6-X-3-スルホン酸-1-ナフトールで表わされるナフトール類としては、6-アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-メチルアミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-フェニルアミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-ベンゾイルアミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(4'-ヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(2'、4'ジヒドロキシフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール、6-(2'-アセチルアミノ-4'-アミノフェニルアゾ)-3-スルホン酸-1-ナフトール等が挙げられる。

【0042】また、本発明の偏光膜又は偏光板には、式(1)で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料が単独で使用される他、必要に応じて他の有機染料を一種以上併用してもよく、併合する有機染料に特に制限はないが、本発明の水溶性染料またはその銅錯塩染料の吸収波長領域と異なる波長領域に吸収特性を有する染料であって二色性の高いものが好ましい。例えば、シー、アイ、ダイレクト、イエロー12、シー、アイ、ダイレクト、イエロー28、シー、アイ、ダイレクト、イエロー44、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ26、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ39、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ107、シー、アイ、ダイレクト、レッド2、シー、アイ、ダイレクト、レッド31、シー、アイ、ダイレクト、レッド79、シー、アイ、ダイレクト、レッド81、シー、アイ、ダイレクト、レッド247、シー、アイ、ダイレクト、グリーン80、シー、アイ、ダイレクト、グリーン59および特開昭59-145255号、特開昭60-156759号、特開平3-12606号、特開平11-218610号の各公報に記載された染料等が挙げられ、これらの色素は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。

【0043】必要に応じて、他の有機染料を併用する場合、目的とする偏光膜が、中性色の偏光膜、液晶プロジェクタ用の緑色チャンネル用カラー偏光膜、赤色チャンネル用カラー偏光膜、その他のカラー偏光膜により、それぞれ配合する染料の種類は異なる。その配合割合は特

に限定されるものではないが、一般的には、式(1)で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料の重量を基準として、前記の有機染料の少なくとも一種以上の合計で0、1～10重量部の範囲で用いるのが好ましい。

【0044】本発明の偏光膜又は緑色チャンネル用及び赤色チャンネル用偏光板に使用される偏光膜は、式(1)で表される水溶性染料若しくはその銅錯塩染料を、必要に応じて他の有機染料と共に、偏光膜材料である高分子フィルムに公知の方法で含有せしめることにより、各種の色相及び中性色を有する偏光膜を製造することができる。得られた偏光膜は、保護膜を付け偏光板として、必要に応じて保護層又はAR層及び支持体等をつけ、液晶プロジェクタ、電卓、時計、ノートパソコン、ワープロ、液晶テレビ、カーナビゲーション及び屋内外の計測器や表示器等にも使用される。

【0045】本発明の偏光膜に使用する基材(高分子フィルム)は、ポリビニアルコール系基材が良く、ポリビニアルコール系基材としてはポリビニアルコールまたはその誘導体、及びこれらのいずれかをエチレン、プロピレンのようなオレフィンや、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸のような不飽和カルボン酸などで変性したもの等があげられる。なかでも、ポリビニアルコールまたはその誘導体からなるフィルムが、染料の吸着性および配向性の点から、好適に用いられる。

【0046】このような高分子フィルムに、式(1)で表される水溶性染料またはその銅錯塩染料を含有せしめるにあたっては、通常、高分子フィルムを染色する方法が採用される。染色は、例えば次のように行われる。まず、水溶性染料を水に溶解して染浴を調整する。染浴中の染料濃度は特に制限されないが、通常は0.001～10重量%程度の範囲から選択される。また、必要により染色助剤を用いてもよく、例えば、芒硝を0.1～10重量%程度の濃度で用いるのが好適である。このようにして調整した染浴に高分子フィルムを浸漬し、染色を行う。染色温度は、好ましくは40～80℃程度である。

【0047】水溶性染料の配向は、染色された高分子フィルムを延伸することによって行われる。延伸する方法としては、例えば湿式法、乾式法など、公知のいずれの方法を用いてもよい。高分子フィルムの延伸は、場合により、染色の前にあってもよい。この場合には、染色の時点で水溶性染料の配向が行われる。水溶性染料を含有・配向せしめた高分子フィルムは、必要に応じて公知の方法によりホウ酸処理などの後処理を施してもよい。このような後処理は、偏光膜の光線透過率および偏光度を向上させる目的で行われる。ホウ酸処理の条件は、用いる高分子フィルムの種類や用いる染料の種類によって異なるが、一般的にはホウ酸水溶液のホウ酸濃度を0.1～15重量%、好ましくは1～10重量%の範囲とし、処理は30～80℃、好ましくは40～75℃の温度範

囲で行われる。更に必要に応じて、カチオン系高分子化合物を含む水溶液で、フィックス処理を併せて行ってもよい。

【0048】このようにして得られた染料系偏光膜は、その片面または両面に、光学的透明性および機械的強度に優れる保護膜を貼合して、偏光板とすることができる。保護膜を形成する材料は、従来から使用されているものでよく、例えば、セルロースアセテート系フィルムやアクリル系フィルムのほか、四フッ化エチレン/六フッ化プロピレン系共重合体のようなフッ素系フィルム、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂またはポリアミド系樹脂からなるフィルムが用いられる。

【0049】本発明の偏光板の表面には、さらに透明な保護層を設けても良い。保護層としては、例えばアクリル系やポリシロキサン系のハードコート層やウレタン系の保護層等があげられる。また、単板光透過率をより向上させるために、この保護層の上にAR(反射防止)層を設けることが好ましい。AR層として、例えば二酸化珪素、酸化チタン等の物質を蒸着またはスッパッタリング処理によって形成することができ、またフッソ系物質を薄く塗布することにより形成することができる。なお、偏光板に位相差板を貼付した楕円偏光板も本発明で言う偏光板に含まれる。

【0050】このように構成した偏光板は中性色を有し、可視光領域、特に400～700nmの波長領域において直交位の色もれがなく、偏光性能に優れ、さらに高温、高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起こさず、可視光領域における直交位での光もれが少ないという特徴を有する。

【0051】本発明における緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光膜は、二色性分子として、式(1)で表され、かつ極大吸収波長(λ_{max})が520nm以上580nm未満である水溶性染料を必要に応じて更に前記の他の有機染料と共に含有するものである。これに前記の方法で保護膜を付けることによって緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板と/orができる。必要に応じて保護層又はAR層及び後記のように支持体等をつけてもよい。

【0052】液晶プロジェクタ用偏光板の緑色チャンネル用としては、該偏光板の500～580nmにおける、単板平均光透過率が39%以上、直交位の平均光透過率が0.4%以下で、より好ましくは該偏光板の500～580nmにおける単板平均光透過率が41%以上、直交位の平均光透過率が0.3%以下、より好ましくは0.2%以下である。さらに好ましくは、該偏光板の500～580nmにおける単板平均光透過率が42%以上、直交位の平均光透過率が0.1%以下である。本発明の緑色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板は上記のように明るさと優れた偏光性能を有するものである。

【0053】本発明における赤色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光膜は、二色性分子として、式(1)で表され、かつ極大吸収波長(λ_{max})が580nm以上680nm未満である水溶性染料を必要に応じて更に前記の他の有機染料と共に含有するものである。これに前記の方法で保護膜を付けることによって赤色チャンネル用である液晶プロジェクタ用偏光板とすることができる。必要に応じて保護層又はAR層及び後記のように支持体等をつけててもよい。

【0054】液晶プロジェクタ用偏光板の赤色チャンネル用としては、該偏光板の580～680nmにおける、単板平均光透過率が39%以上、直交位の平均光透過率が0.4%以下で、より好ましくは該偏光板の580～680nmにおける単板平均光透過率が41%以上、直交位の平均光透過率が0.3%以下、より好ましくは0.2%以下である。さらに好ましくは、該偏光板の580～680nmにおける単板平均光透過率が42%以上、直交位の平均光透過率が0.1%以下である。本発明の赤色チャンネル用カラー偏光板は上記のように明るさと優れた偏光性能を有するものである。

【0055】なお、ここで極大吸収波長(λ_{max})とは、上記式(1)で表される化合物又はその銅化物である二色性染料で染色された2枚の偏光板をその配向方向が直交するように重ね合わせた状態(直交位)での極大吸収波長のことである。

【0056】本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、偏光膜と保護膜からなる偏光板に、前記AR層を設け、AR層付き偏光板とし、さらに透明ガラス板などの支持体に貼付したAR層及び支持体付き偏光板はより好ましい。

【0057】なお、単板平均光透過率は、AR層及び透明ガラス板等の支持体についていない一枚の偏光板(以下単に偏光板と言うときは同様な意味で使用する)に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。直交位の平均光透過率は、配向方向を直交位に配した二枚の偏光板に自然光を入射したときの特定波長領域における光線透過率の平均値である。

【0058】本発明の液晶プロジェクタ用偏光板は、通常支持体付偏光板として使用される。支持体は偏光板を貼付するため、平面部を有しているものが好ましく、また光学用途であるため、ガラス成形品が好ましい。ガラス成形品としては、例えばガラス板、レンズ、プリズム(例えば三角プリズム、キューピックプリズム)等があげられる。レンズに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付のコンデンサレンズとして利用し得る。また、プリズムに偏光板を貼付したものは液晶プロジェクタにおいて偏光板付きの偏光ビームスプリッタや偏光板付ダイクロイックプリズムとして利用し得る。また、液晶セルに貼付してもよい。ガラスの材質としては、例えばソーダガラス、ホウ珪酸ガラス、サファ

イヤガラス等の無機系のガラスやアクリル、ポリカーボネート等の有機系のガラス等があげられるが無機系のガラスが好ましい。ガラス板の厚さや大きさは所望のサイズでよい。また、ガラス付き偏光板には、単板光透過率をより向上させるために、そのガラス面または偏光板面の一方もしくは双方の面にAR層を設けることが好ましい。

【0059】液晶プロジェクタ用支持体付偏光板を製造するには、例えば支持体平面部に透明な接着(粘着)剤を塗布し、ついでこの塗布面に本発明の偏光板を貼付すればよい。また、偏光板に透明な接着(粘着)剤を塗布し、ついでこの塗布面に支持体を貼付してもよい。ここで使用する接着(粘着)剤は、例えばアクリル酸エステル系のものが好ましい。尚、偏光板として楕円偏光板を使用する場合、位相差板側を支持体側に貼付するのが通常であるが、偏光板側をガラス成形品に貼付してもよい。

【0060】即ち、本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、緑色チャンネル部の場合、液晶セルの入射側または出射側のいずれか一方もしくは双方に本発明の偏光板が配置される。該偏光板は液晶セルに接触していても、接触していないてもよいが、耐久性の観点からすると接触していないほうが好ましい。光源の後ろにPBS(ポーラライジングビームスプリッター)を使用したシステムにおいては、入射側の偏光板として沃素系の偏光板を使用してもよく、また本発明の偏光板を使用してもよい。出射側において、偏光板が液晶セルに接触している場合、液晶セルを支持体とした本発明の偏光板を使用することができる。偏光板が液晶セルに接触していない場合、液晶セル以外の支持体を使用した本発明の偏光板を使用することが好ましい。また、耐久性の観点からすると、液晶セルの入射側または出射側のいずれにも本発明の偏光板が配置されることが好ましく、さらに本発明の偏光板の偏光板面を液晶セル側に、支持体面を光源側に配置することが好ましい。なお、液晶セルの入射側とは、光源側のことであり、反対側を出射側という。

【0061】本発明の偏光板を用いたカラー液晶プロジェクタでは、紫外線カットフィルタを光源と上記入射側の支持体付偏光板の間に配置したものが好ましい。また、使用する液晶セルは、例えばアクティブマトリクス型で、電極及びTFTが形成された透明基板と対向電極が形成された透明基板との間に液晶を封入して形成されるものが好ましい。メタルハライドランプ等の光源から放射された光は、紫外線カットフィルタを通過し、3原色に分離した後、緑色光は、本発明の緑色チャンネル用支持体付カラー偏光板を通過し、赤色光は、本発明の赤色チャンネル用支持体付カラー偏光板を通過し、ついで青色光と合体し、投射レンズにより拡大されてスクリーンに投影される。

【0062】このように構成した本発明の偏光板は、カラー液晶プロジェクタの緑色チャンネル用偏光板、赤色チャンネル用偏光板として偏光性能に優れ、さらに高温、高湿状態でも変色や偏光性能の低下を起こさないという特徴を有する。

【0063】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これらは例示的なものであって、本発明をなんら限定するものではない。例中にある%および部は、特にことわらないかぎり重量基準である。

【0064】合成例1

スルファニル酸17.3部を水500部に加え、水酸化ナトリウムで溶解する。冷却し10℃以下で、35%塩酸32部を加え、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、5～10℃で1時間攪拌する。そこへ希塩酸水に溶解した3、5ジメチルアニリン12.2部を加え、10～15℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、モノアゾ化合物を得る。得られたモノアゾ化合物を水600部に分散させたのち、35%塩酸32部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、25～30℃で2時間攪拌する。そこへ希塩酸水に溶解した2、5ジメトキシアニリン15.3部を加え、20～30℃で攪拌しながら、炭酸ナトリウムを加えてpH3とし、さらに攪拌してカップリング反応を完結させ、濾過して、ジスアゾ化合物を得る。得られたジスアゾ化合物を水600部に分散させたのち、35%塩酸32部を、次に亜硝酸ナトリウム6.9部を加え、25～30℃で2時間攪拌してジアゾ化する。

【0065】一方、6-(4'-アミノベンゾイル)アミノ-3-スルホン酸-1-ナフトール35.8部を水250部に加え、炭酸ナトリウムで弱アルカリ性として溶解し、この液に先に得られたジスアゾ化合物のジアゾ化物をpH7～10を保って注入し、攪拌して、カップリング反応を完結させる。塩化ナトリウムで塩析し、濾過して化合物No.1のトリスアゾ化合物の水溶性染料を得た。

【0066】合成例2

合成例1で得られた化合物40部を水500部に分散させ、結晶硫酸銅15部およびモノエタノールアミン15部を加えて95℃に加熱し、10時間反応させる。反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析し、濾過して、化合物No.3の銅錯塩染料を得た。

【0067】実施例1

合成例1で得られた化合物No.1の染料の0.03%および芒硝0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、極大吸収波長600nmであ

10 あり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

【0068】実施例2

合成例2で得られた化合物No.3の銅錯塩染料の0.03%および芒硝0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は、極大吸収波長630nm

であり、この偏光膜は高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

【0069】実施例3

合成例1で得られた化合物No.1の染料0.04%、合成例2で得られた化合物No.3の染料0.04%、シー・アイダイレクト・オレンジ39を0.03%、シー・アイダイレクト・レッド81を0.03%および芒硝を0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜は中性色であり、高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

【0070】実施例4

合成例1と同様に合成して得られた、化合物No.9の染料0.05%、および芒硝を0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の一方の面にTAC膜(膜厚80μm、商品名80UVTAC、富士写真フィルム社製)、他方の面に該TAC膜の片側に約10μmのUV(紫外線)硬化型ハードコート層を形成したフィルムをPVA系の接着剤を使用して貼付し、偏光板を得た。この偏光板の片側にアクリル酸エステル系の粘着剤を付与して粘着層付き偏光板とし、さらにハードコート層の外側に真空蒸着によりAR(反射防止)マルチコート加工を施し、30mm×40mmの大きさにカットし、同じ大きさの透明な片面AR層付きのガラス板に貼付して本発明のAR支持体付き偏光板(液晶プロジェクタ緑色チャンネル用)を得た。本実施例の偏光板は、極大吸収波長(λmax)552nmであり、500～580nmにおける単板平均光透過率は42%、直交位の平均光透過率は0.2%以下であり、高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

【0071】実施例5

合成例2で得られた化合物No.3の銅錯塩染料の0.05%、および芒硝を0.1%の濃度とした45℃の水溶液に、厚さ75μmのポリビニルアルコールを4分間

浸漬した。このフィルムを3%ホウ酸水溶液中で50℃で5倍に延伸し、緊張状態を保ったまま水洗、乾燥して偏光膜を得た。得られた偏光膜の一方の面にTAC膜（膜厚80μm、商品名80UVTAC、富士写真フィルム社製）、他方の面に該TAC膜の片側に約10μmのUV（紫外線）硬化型ハードコート層を形成したフィルムをPVA系の接着剤を使用して貼付し、偏光板を得た。この偏光板の片側にアクリル酸エステル系の粘着剤を付与して粘着層付き偏光板とし、さらにハードコート層の外側に真空蒸着によりAR（反射防止）マルチコート加工を施し、30mm×40mmの大きさにカットし、同じ大きさの透明な片面AR層付きのガラス板に貼付して本発明のAR支持体付き偏光板（液晶プロジェクタ赤色チャンネル用）を得た。本実施例の偏光板は、極

大吸収波長（λ_{max}）630nmであり、600～680nmにおける単板平均光透過率は42%、直交位の平均光透過率は0.2%以下であり、高い偏光度を有し、しかも、高温且つ高湿の状態でも長時間にわたる耐久性を示した。

【0072】

【発明の効果】本発明のトリスアゾ化合物は、染料、特に偏光膜用の染料として有用である。そしてこの化合物を含有する偏光膜は、ヨウ素を用いた偏光膜に匹敵する高い偏光性能を有し、且つ耐久性にも優れるので、各種液晶表示体及び液晶プロジェクタ用の緑色チャンネル用、赤色チャンネル用、又、高い偏光性能と耐久性を必要とする車載用途、各種環境で用いられる工業計器類の表示用途に好適である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号
 // B29K 29:00
 B29L 7:00
 11:00

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA16 BA26 BA39 BB43
 BC22
 2H091 FA08X FA08Z FB02 LA15
 LA17 MA07
 4F210 AA19 AB12 AG01 AH73 QD07
 QG01 QG18
 4J002 BE021 BE031 EQ016 FD090
 GP00 GP01

F I テーマコード^{*} (参考)
 B29K 29:00
 B29L 7:00
 11:00